

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

第3節 モジュール化技術

1. まえがき

本項ではp形およびn形からなる一对の熱電素子対を多数組み合わせて、目的とする熱電変換モジュールを組み立てる技術について述べる。

モジュール化技術は、冷却・加熱用と発電用とでは目的や使用条件が異なるため、素子の表面処理、電極と素子との接合、熱交換器との絶縁などのそれぞれについて、使われている材料や構造がかなり異なっている。しかし、pn対の組み合わせという意味では基本的に類似した構造と言っても良いので、ここでは冷却・加熱用のモジュールについて詳述することとし、発電用モジュールについては簡単に述べるにとどめる。

2. 冷却・加熱用モジュールと発電用モジュールとの相違点

冷却・加熱用モジュールの素子は、現状ではBiTe系のみが実用されている。一方、発電用としては、低温用にBiTe系が、中温用にはPbTe系が、高温用にはSiGe系が使われている。冷却・加熱用モジュールは大体-100～+100℃の範囲で使われる所以、特に耐熱、耐酸化性は要求されない。また、冷却面と放熱面との温度差(ΔT)も50℃程度であり、発電用の温度差と比較するとかなり小さい。すなわち発電用の温度は、低温用(BiTe)で200℃、中温用(PbTe)で600℃、高温用(SiGe)で1000℃程度であり、温度差 ΔT はそれぞれ100℃、300℃、550℃程度である。したがって、発電用モジュールでは、耐熱、耐酸化および耐熱応力対策が非常に重要となり、熱電材料ごとに種々の方法が考案されている。モジュールの構造を分類すると下記のようになる。

2.1 冷却・加熱用

2.1.1 デバイス型

セラミックタイプに代表される、小電流～中電流(0.5～

30A)で、吸热量1W～100Wであり、吸熱面、放熱面が平板状のもの。熱交換器への組み込みが容易な構造である。平板矩形状、ピラミッド状(カスケード)、穴明き円板状のものがある。熱電モジュールとしてはこのタイプが最も一般的なので、詳細を後述する。

2.1.2 ビルトイン型

列車空調システム、潜水艦空調システムなどの大電流(100～200A)、大吸热量(10～30kW)の大型システム用に考案されたもの。熱電素子が、熱交換フィン、熱交換パイプなどと一体となった構造に設計されている。空冷、水冷の二方式がある。

2.2 発電用

2.2.1 デバイス型

平板状で、熱応力緩和のためグラスファイバーのエッグセル構造によってBiTe熱電素子間を絶縁し、溶射アルミニウムで電極を形成したもの¹⁾、PbTe素子を、熱応力緩和のために、熱伝導性セラミックを介してバネで熱交換板に押し付けた円板状構造のもの²⁾、心臓のベースメーカー用に設計された超小型のモジュールなどがある³⁾。

2.2.2 ビルトイン型

低軌道偵察衛星、太陽系探査衛星などに採用されている、小型原子炉や放射性同位元素の熱源と一体のシステムとして設計されたモジュール⁴⁾がある。

3. BiTe熱電素子の表面処理技術

BiTe系の熱電素子は、一般にハンダによる接合が困難である。したがって、なんらかの表面処理を施すことによって、電極とのハンダ付けを容易に行なえるようにする必要がある。また、長期間に渡るモジュールの使用中に、ハンダ成分が熱電素子中に拡散し、モジュールの性能や信頼性が低下するのを防止するために、拡散防止層が必要である。通常はハンダ付け性と拡散防止を兼ね備えた表面処理として、Ni

メッキが使用されているが、他の方法によるものもある。ここでは実際に工業的に使われている表面処理技術について述べる。

3.1 Niメッキ

インゴットから切り出したウエハ（一般に数cm角あるいは直径数cmで厚さ1~3mm程度）をエッティング液で腐食し、表面に細かい凹凸を与えて表面積を増し、Niメッキとの接合強度を確保する。エッティング液には通常硫酸や硝酸が使用され、室温付近にて処理される。熱電素子はp形がBiTeSb系、n形がBiTe系（あるいはBiTeSe系）と、異なる材料が用いられているので、それぞれエッティング液も異なる。Niメッキとしては無電解メッキ、電気メッキの二つが考えられるが、無電解メッキが多いようである。メッキ厚さは1μm~5μmとなっている。

3.2 その他の表面処理

3.2.1 Snメッキ

米国Melcor社では古くからこの処理を行っていると推定されるが、詳細は不明である。

3.2.2 Niプラズマ溶射

米国Cambion社（現在は存在せず）、Marlow社などが、この処理を行っている。熱電素子ウエハの表面をサンドブラスト処理し、次にNiをプラズマ溶射して30~40μmもの厚いNi層を得ている⁵⁾。

3.2.3 無処理

コマツエレクトロニクス社にて古くから行なわれており、熱電素子の表面粗化後に、特殊なフラックスと特殊なハンダとにより、銅電極との接合と耐久性とを実現している⁶⁾。

4. 接合ハンダ

現在工業的に使用されているハンダの組成と融点とを表-1に示す。通常は表-1のような四種類のハンダが使われている。これらのハンダの中で最も一般的なものは58Bi42Sn

表-1 ハンダの組成と融点

組成	Liquidus (°C)	Solidus (°C)
58Bi42Sn	138	138
46Pb46Sn8Bi	175	165
37Pb63Sn	183	183
95Sn5Sb	240	232

および37Pb63Snである。最近では95Sn5Sbが、耐熱性を要求される用途に使われている例もある。

これらのハンダは、フラックスとハンダ粉末を混合したペーストハンダとして用いられるか、あるいは熱電素子のNiメッキの上にハンダメッキを施すことによって用いられる。特に、非常に小さい熱電素子に適用する場合は、ペーストハンダではハンダ量のコントロールが難しいので、ハンダメッキ法が一般的である。また、ハンダ付け後のハンダ層のボイドや接合不良を極力少なくするために、ハンダおよびフラックス中のガス成分を減らす必要がある。

5. 絶縁熱交換基板（セラミックタイプ）

冷却・加熱用熱電モジュールの構造としては、このタイプが最もポピュラーである。コストが低く、熱伝導率が比較的すぐれ、機械的強度も確保できる材料として、アルミナ（92~96% Al₂O₃）が最も多い。その他、窒化アルミニウム（AIN）、ベリリヤ（BeO）、炭化珪素（SiC）などがある。BeOは毒性を示す場合があり、使用上の注意が必要である。これらのセラミックの熱的性質、機械的性質を表-2に示す。基板は、これらのセラミック上に電極を下記のような種々の方法で形成して作られる。これらをまとめたものを表-3に示す。

5.1 銅電極チップのハンダ付け

Mn-MoまたはWのような、セラミックとの熱膨張係数の相違が小さい金属を使用し、セラミック上に電極パターンを形成する。グリーンシートに印刷して同時焼成するものと、セラミック白板に印刷して後焼成するものとがある。

5.2 DBC (Direct Bonding Copper)

活性金属（Ti, Zr, Crなど）酸化物を利用して、Cuとセラミック（アルミナ、窒化アルミニウム）を強固に接合し、エッティングによって電極パターンを形成したもの、Niメッキを施

表-2 絶縁熱交換基板の種類

材質	熱伝導率 (W/mK)	熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ /°C)	曲げ強さ (kgf/mm ²)
96%Al ₂ O ₃	20	7.1	28
AIN	140	4.4	30
BeO	290	7.5	25
SiC	270	3.7	40